

Container for Oxidation Dye

Background of the Invention

本発明は、染毛剤などの酸化染料を含有する内容物の収容に用いられる酸化染料用容器に関する。

特許第 2 6 7 0 2 1 6 号明細書には、口頸部と筒状胴部とを熱接合してなるチューブ用容器が記載されている。このチューブ状容器における口頸部は、ポリオレフィン系樹脂、融点が 1 3 5℃以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物及び融点が 1 3 0℃以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の組成物からなる。一方、筒状胴部は、ポリエチレン系樹脂の内層、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の中間層、及びポリエチレン系樹脂の外層から構成されている。

しかし、このチューブ状容器に、染毛剤などの酸化染料を含有する内容物を収容して長期間保存すると、容器が黒変してしまい外観の印象が著しく低下してしまうことが本発明者らによって見出された。これと共に、内容物も変性してしまうことが見出された。

特開平 1 1 - 5 7 2 1 号公報には、エチレン含有量が 3 5 ~ 5 5 モル%のエチレン-ビニルアルコールからなる最内層と、該最内層よりも外層側に位置するエチレン-環状オレフィン共重合体からなる防湿性樹脂層とを有する練り歯磨き用チューブ容器が記載されている。しかし、このチューブ容器に酸化染料を含有する内容物を収容して長期間保存すると、前述の場合と同様に、容器が黒変してしまい外観の印象が著しく低下してしまう。

従って、本発明は、酸化染料を含有する内容物を収容して長期間保存しても容器に変色が生じず外観の印象が低下しない酸化染料用容器を提供することを目的とする。

また本発明は、前記内容物自体の変性も生じない酸化染料用容器を提供するこ

とを目的とする。

Summary of the Invention

本発明者らは、容器を合成樹脂の多層構造とし、該多層構造において内層側に特定の透湿係数を有する水分バリア層を配置させ、該層よりも外層側に特定の酸素透過係数を有する酸素バリア層を配置させることにより前記目的が達成されることを知見した。

本発明は前記知見に基づきなされたもので、酸化染料を含有する内容物の収容に用いられ且つ合成樹脂の多層構造からなるブロー成形体からなり、前記多層構造が、透湿係数 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下の水分バリア層と、該層よりも外側に位置し且つ酸素透過係数 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下の酸素バリア層とを有して構成されている酸化染料用容器を提供することにより前記目的を達成したものである。

Brief Description of the Drawings

The present invention will be more particularly described with reference to the accompanying drawings, in which:

図 1 は、本発明の酸化染料用容器の一実施形態を一部破断して示す模式図であり；そして

図 2 は、逆止弁機構を、その下部側からみた斜視図である。

Detailed Description of the Preferred Embodiments

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図 1 には、本発明の酸化染料用容器の一実施形態としてのチューブ容器 1 が示されている。このチューブ容器 1 は、合成樹脂の筒状材から形成されている胴部 2 及び同じく合成樹脂から形成されている円筒状の注出ノズル 3 を有している。注出ノズル 3 は胴部 2 の一端に連設されている。胴部 2 の他端は扁平に押し潰されヒートシールされており、エンドシール部 4 を形成している。注出ノズル 3 の外

面には、ネジ山 5 が形成されている。このネジ山 5 には図示しないキャップが螺合される。また注出ノズル 3 部分には、内容物の逆止弁機構 6 が取り付けられている。

逆止弁機構 6 は、図 2 に示すように、円筒状の本体部 7 と円盤状の弁部 8 とを備えている。本体部 7 の外径は注出ノズル 3 の内径に合致している。また弁部 8 の直径は本体部 7 の内径に合致している。弁部 8 の周縁の一部はヒンジ 9 によって本体部 7 の内壁底部に枢着されている。本体部 7 の内壁底部には、ヒンジ 9 と対向する位置に爪部 10 が形成されており、弁部 8 が該爪部 10 よりも下方へ回転することが規制されている。その結果、弁部 8 は、ヒンジ 9 を支点として水平状態から上方へ向けて回転自在になっている。

容器 1 は、胴部 2 及び注出ノズル 3 が一体成形されたワンピース構造となっている。胴部 2 及び注出ノズルは何れも合成樹脂の多層構造からなる。この多層構造においては、内層側に特定の透湿係数を有する水分バリア層を配置させ、該層よりも外層側に特定の酸素透過係数を有する酸素バリア層を配置させる。このような多層構造によって、酸化染料を含有する内容物をチューブ容器 1 内に収納し長期間保存しても、容器 1 に黒変などの変色が発生せず、容器 1 の外観の印象が低下することが防止される。また、外部からの酸素の透過進入に起因する内容物の変質も防止される。特に、注出ノズル 3 に逆止弁機構 6 を取り付けすることで、容器 1 の胴部 2 をスクイズして内容物を絞り出す操作に起因して空気が容器 1 内に入り込むことが防止されるので、内容物の変質が一層防止される。水分バリア層と酸素バリア層との配置が逆になると、即ち、内層側に酸素バリア層を配置させ、外層側に水分バリア層に配置させると、後述する実施例からも明らかなように、所期の効果は奏されない。

水分バリア層は、その透湿係数が $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下となされている。この透湿係数は特に $0.15 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下であることが好ましい。水分バリア層の透湿係数を前記の値以下とすることによって、内容物

に含まれる水分に起因する酸素バリア層の変色が防止され、そのバリア性能の劣化を防ぐことができる。そして、水分バリア層の透湿係数を前記の値以下とすると共に酸素バリア層の酸素透過係数を後述する値以下とすることによって、内容物の劣化が防止される。透湿係数は、その値が小さければ小さい程好ましく、下限値に特に制限は無い。透湿係数はASTM F1249（40℃、90%RH）に準拠して測定される。

酸素バリア層は、その酸素透過係数が $10\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下となされている。この酸素透過係数は特に $2\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下であることが好ましい。酸素バリア層の酸素透過係数を前記の値以下とすることによって、水分バリア層の透湿係数を前述した値以下とすることと相俟って、内容物の劣化が防止される。酸素透過係数は、その値が小さければ小さい程好ましく、下限値に特に制限は無い。酸素透過係数はASTM D3985（23℃、0%RH）に準拠して測定される。

前記多層構造の内層側に配置される水分バリア層の構成材料としては、環状オレフィン系重合体、二軸延伸ポリプロピレン、無延伸ポリプロピレン、高密度ポリエチレン等が挙げられ、特に水分バリア性及び成形性の点から、環状オレフィン系重合体を用いることが好ましい。環状オレフィン系重合体としては、エチレンと環状オレフィンとの共重合体や環状オレフィンの単独重合体などが挙げられる。環状オレフィンとしては、例えばビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン、テトラシクロ〔4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}〕-3-ドデセン、ヘキサシクロ〔6, 6, 1, 1^{3,6}, 1^{13,20}, 0^{2,7}, 0^{9,14}〕-4-ヘプタデセン及びオクタシクロ〔8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{13,16}, 0^{2,8}, 0^{12,17}〕-5-ドコセン並びにこれらの低級アルキル基置換体などが挙げられる。環状オレフィン系重合体としては市販品を用いることもできる。そのような市販品としては、三井化学製の環状オレフィン共重合体であるAPL（商品名）が挙げられる。

酸素バリア層の構成材料としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポ

リアクリロニトリル等が挙げられ、特に酸素バリア性及び成形性の点からエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いることが好ましい。

水分バリア層と酸素バリア層とは直接隣接していてもよく、或いは所定の接着層を介して間接的に隣接していてもよい。接着層を構成する樹脂としては、マレイン酸や無水マレイン酸等のカルボン酸又はその無水グラフト重合物によって変性されたポリオレフィン系重合体が好適に用いられる。

胴部2における水分バリア層は、その厚みが20～60 μm 、特に30～50 μm であることが、十分な水分バリア性が発現し、またチューブ容器を容易にスクイズし得る点から好ましい。一方、酸素バリア層は、その厚みが20～50 μm 、特に30～40 μm であることが、十分な酸素バリア性が発現し、またチューブ容器を容易にスクイズし得る点から好ましい。両層間に接着層が介在している場合には、該接着層を含む胴部2の総厚は、300～500 μm であることが好ましく、特にスクイズ性の点から350～450 μm であることが好ましい。

容器1における多層構造においては、内層側に配置された水分バリア層の内側に、最内層としての樹脂層を配置してもよい。更に、これに加えて又はこれに代えて、酸素バリア層の外側に、最外層としての樹脂層を配置してもよい。最内層を構成する樹脂としてはポリオレフィン系樹脂が好適である。特にポリエチレン系樹脂を用いることで、エンドシール部4の接合が良好となり、その剥離が効果的に防止される。最外層を構成する樹脂としてはポリエチレン系樹脂を用いることがスクイズ性の点から好ましい。最内層として用いられるポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン(LDPE)を用いることが、成形性の点及びエンドシール部4の接合が一層良好となる点から好ましい。

胴部2における最内層の厚みは100～300 μm 、特に150～250 μm であることが、エンドシール部4のシール性及びチューブ容器1のスクイズ性の点から好ましい。

最内層と水分バリア層との間、及び／又は最外層と酸素バリア層との間には、必要に応じて接着層を介在させてもよい。接着層を構成する樹脂に関しては、前述の説明が適宜適用される。

前述の通り、本実施形態の容器 1 は胴部 2 と注出ノズル 3 とが一体成形されたワンピース形態のものである。このような形態の容器は、ブロー成形法によって製造される。詳細には、前述した多層構造を有するパリソンを共押出成形によって製造する。このパリソンは、注出ノズル 3 に対応する部位、及びブロー延伸されて胴部 2 となるべき部位を有している。得られたパリソンを所定温度に加熱した状態下にブロー延伸して胴部 2 を形成する。次いで、ブロー延伸されて形成された胴部の開口を通じて逆止弁機構を挿入し、該逆止弁機構を注出ノズル 3 内に嵌挿固定する。引き続き胴部の開口から内容物を注入し、次いで注出ノズルの開口端をアルミニウムラミネートフィルムなどの封止フィルムで封止し、更に胴部の開口をヒートシールすることで、内容物入りのチューブ容器 1 が得られる。

容器 1 に収納される内容物としては、酸化染料を有する染毛剤が典型的なものとして例示される。染毛剤はその種類によって一剤式及び二剤式のものがあるが、本発明の容器は、その何れもを収容の対象とする。一剤式の染毛剤としては、例えば酸性染毛剤が挙げられる。一方、二剤式の染毛剤としては、例えば第 1 剤が染料中間体（アルカリ剤）、第 2 剤が酸化剤であり、これらを混合して染毛するといった染毛剤が挙げられる。二剤式の染毛剤における第 1 剤の構成成分としては、アンモニア又はアンモニウム塩、炭酸塩（アンモニウム塩）、遷移金属塩、キレート剤、アルカノールアミン類などのアルカリ剤、フェニレンジアミン類、アミノフェノール類等の酸化型の顕色物質、該顕色物質のカップリング剤などが挙げられる。これらの成分から構成される第 1 剤は、通常クリーム状の性状を呈している。

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば前記実施形態においては、水分

バリア層と酸素バリア層とが直接に又は接着層を介して間接的に隣接していたが、これに代えて、水分バリア層と酸素バリア層との間に、容器 1 に所定の性能を付与するための任意の層を介在配置させてもよい。

また、前記実施形態における各樹脂層には、必要に応じて各種添加物、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤、紫外線吸収剤などを含有させてもよい。

The present invention will now be illustrated in greater detail with reference to Examples. The following Examples are presented as being exemplary of the present invention and should not be considered as limiting. Unless otherwise noted, all the percents are given by weight.

〔実施例 1 並びに比較例 1 及び 2〕

図 1 に示す形状を有し且つ表 1 に示す層構造を有するチューブ容器をブロー成形法によって一体成形した。次いで、チューブ容器における注出ノズルの開口端を封止フィルムで封止した。更に、表 2 に示す配合からなる染毛剤を、チューブ容器の下部開口を通じて容器内に注入し、該下部開口をヒートシールした。尚、表 1 中における各層の厚みは胴部において測定された値である。

得られた染毛剤入りチューブ容器を 40℃、75%RH の環境下に 1 ヶ月間保存し、保存後の容器外観を以下の基準で目視評価した。また染毛剤入りチューブ容器を 40℃、75%RH の環境下に 6 ヶ月間保存した後の染毛剤の保存安定性を、アルカリ量の減量の観点から以下の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

〔容器外観〕

○・・・変色無し。

×・・・黒変した。

〔染毛剤の保存安定性〕

○・・・アルカリ量の減量が25%未満

△・・・アルカリ量の減量が25～55%

×・・・アルカリ量の減量が55%超

表 1

	層構成 (←外層 内層→)	容器外観	染毛剤の 保存安定性
実施例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/COC/接着層/LDPE (200 μm)(20 μm)(35 μm)(20 μm)(45 μm)(20 μm)(100 μm)	○	○
比較例 1	LDPE/接着層/EVOH/接着層/LDPE (100 μm)(20 μm)(25 μm)(20 μm)(190 μm)	×	△
比較例 2	LDPE/接着層/COC/接着層/EVOH/接着層/LDPE (200 μm)(20 μm)(45 μm)(20 μm)(35 μm)(20 μm)(100 μm)	×	△

LDPE…低密度ポリエチレン

EVOH…エチレンービニルアルコール共重合体、酸素透過係数 $0.5\text{cm}^3\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{MPa})$

COC…環状オレフィン系共重合体、透湿係数 $0.09\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$

接着層…接着性ポリオレフィン樹脂(マレイン酸グラフト重合体変性ポリオレフィン)

表 2

成分	%
アンモニア水	0.5
塩化アンモニウム	0.5
硫酸第一鉄	15ppm
エチレンジアミン四酢酸 四ナトリウム	0.1
モノエタノールアミン	3.5
炭酸カリウム	2.5
トルエン-2, 5-ジアミン	1.0
レゾルシン	0.4
m-アミノフェノール	0.2
セタノール	6.0
オクチルドデカノール	1.0
ポリオキシエチレン(40) セチルエーテル	3.0
ポリオキシエチレン(2) セチルエーテル	3.5
流動パラフィン	1.0
プロピレングリコール	6.0
亜硫酸ナトリウム	0.5
アスコルビン酸	0.5
香料	適量
塩酸	pHを10.5に 調整する量
水	バランス

表1に示す結果から明らかなように、実施例の容器（本発明品）は、容器の変色がなく保存前と同等の外観を呈しており、また内容物も変質していないことが判る。特に、実施例1と比較例2との対比から明らかなように、環状オレフィン系重合体の層（水分バリア層）とエチレン-ビニルアルコール共重合体の層（酸素バリア層）との配置関係を逆転させると、容器の性能が大きく変化することが判る。

以上、詳述した通り、本発明の酸化染料用容器によれば、酸化染料を含有する内容物を収容して長期間保存しても容器に変色が生じず外観の印象が低下しない。また本発明の酸化染料用容器によれば、長期間保存しても前記内容物自体の変性も生じない。

The invention being thus described, it will be obvious that the same may be varied in many ways. Such variations are not to be regarded as a departure from the spirit and scope of the invention, and all such modifications as would be obvious to one skilled in the art are intended to be included within the scope of the following claims.

What is claimed is:

1. 酸化染料を含有する内容物の収容に用いられ且つ合成樹脂の多層構造からなるブロー成形体からなり、前記多層構造が、透湿係数 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下の水分バリア層と、該層よりも外側に位置し且つ酸素透過係数 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下の酸素バリア層とを有して構成されている酸化染料用容器。
2. 前記内容物の抽出用の抽出ノズルを前記容器の一端に備え、該注出ノズル部分に逆止弁機構が取り付けられている請求項 1 記載の酸化染料用容器。
3. 前記逆止弁機構が、円筒状の本体部と該本体部の内径に合致した直径の円盤状の弁部とを備え、該弁部の周縁の一部が該本体部の内壁底部に枢着されており、該本体部が前記注出ノズル部分に嵌挿されている請求項 2 記載の酸化染料用容器。
4. 前記水分バリア層が環状オレフィン系重合体から構成され、前記酸素バリア層がエチレンービニルアルコール共重合体から構成されている請求項 1 記載の酸化染料用容器。
5. 前記水分バリア層が環状オレフィン系重合体から構成され、該水分バリア層の内側に更に低密度ポリエチレンの層が設けられており、また前記酸素バリア層がエチレンービニルアルコール共重合体から構成され、該酸素バリア層の外側に更に低密度ポリエチレンの層が設けられている請求項 1 記載の酸化染料容器。

Abstract of the Disclosure

酸化染料を含有する内容物の収容に用いられ且つ合成樹脂の多層構造からなるブロー成形体からなり、前記多層構造が、透湿係数 $0.4 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 以下の水分バリア層と、該層よりも外側に位置し且つ酸素透過係数 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 以下の酸素バリア層とを有して構成されている酸化染料用容器を開示する。